

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-239161

(43)Date of publication of application : 04.09.2001

(51)Int.Cl.

B01J 23/42
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 23/44
B01J 23/46
B01J 23/50
B01J 23/745
B01J 23/755

(21)Application number : 2000-054522

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 29.02.2000

(72)Inventor : SASAKI SHIGERU
SUZUKI KENICHIRO
HAYASHI HIROAKI

(54) CATALYST FOR CLEANING UP NOXIOUS GAS AT LOW TEMPERATURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a catalyst for cleaning up noxious gases at low temperature, capable of surely cleaning up noxious gases, such as aldehydes in air and NO_x and CO in exhaust gas, even at normal temperature or lower temperature than conventional one.

SOLUTION: This catalyst for cleaning up noxious gases at low temperature comprises at least one kind of material selected from the group consisting of metallic oxides and carbonaceous materials, and metallic ultra fine particles having an average particle diameter of 5 nm or less.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-239161

(P2001-239161A)

(43) 公開日 平成13年9月4日(2001.9.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
B 0 1 J 23/42	Z A B	B 0 1 J 23/42	Z A B A 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/86		23/44	A 4 G 0 6 9
53/94		23/46	3 0 1 A
B 0 1 J 23/44			3 1 1 A
23/46	3 0 1	23/50	A
審査請求 有 請求項の数18 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-54522X(P2000-54522)

(22) 出願日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 佐々木 慈

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 鈴木 賢一郎

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温有害ガス浄化触媒

(57) 【要約】

【課題】 空気中のアルデヒド類や排ガス中のNO_x、CO等といった有害ガスを常温あるいは従来よりも低温であってもより確実に浄化することが可能な低温有害ガス浄化触媒を提供すること。

【解決手段】 金属酸化物及び炭素質材料からなる群から選択される少なくとも一種の物質と、5nm以下の平均粒径を有する金属超微粒子とからなることを特徴とする低温有害ガス浄化触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物及び炭素質材料からなる群から選択される少なくとも一種の物質と、5 nm以下の平均粒径を有する金属超微粒子とからなることを特徴とする低温有害ガス浄化触媒。

【請求項2】 前記金属酸化物が、Ti, Al, Si, Ce, Zr, Fe, Mn, Ni, Zn, Cuからなる群から選択される少なくとも一種の金属の単独酸化物又は複合酸化物からなる1000 μm以下の平均粒径を有する粒子であり、前記炭素質材料が、活性炭、黒鉛、活性チャー、コークス、ハードカーボン及びソフトカーボンからなる群から選択される少なくとも一種の炭素質材料からなる1000 μm以下の平均粒径を有する粒子であり、前記金属超微粒子が、Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Au, Ag, Cu, Mn, Fe, Niからなる群から選択される少なくとも一種の金属の超微粒子である、ことを特徴とする請求項1に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項3】 前記触媒が、 1.013×10^6 Pa (10 atm) 以上の圧力下でかつ該圧力下における沸点以上の温度に維持された高温高压流体を用いて前記物質に前記金属超微粒子を担持せしめたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項4】 前記触媒が、超臨界流体を用いて前記物質に前記金属超微粒子を担持せしめたものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項5】 前記金属酸化物が光増感作用を有する金属酸化物でありかつ前記金属超微粒子が2 nm以下の平均粒径を有する貴金属超微粒子であり、光を照射しない状態であっても有害ガスの触媒反応に対して高い触媒活性を示すものであることを特徴とする請求項1～4のうちのいずれか一項に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項6】 前記金属酸化物が酸化チタンでありかつ前記金属超微粒子が2 nm以下の平均粒径を有する白金超微粒子であり、常温でかつ光を照射しない状態であっても空気中のアルデヒド類の分解反応に対して触媒活性を示す常温空気浄化用触媒であることを特徴とする請求項1～5のうちのいずれか一項に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項7】 前記金属酸化物が酸化チタンでありかつ前記金属超微粒子が2 nm以下の平均粒径を有する白金超微粒子であり、200℃以下という低温でかつ光を照射しない状態であっても排ガス中のNO_xの分解反応及びCOの酸化反応に対して触媒活性を示す低温排ガス浄化用触媒であることを特徴とする請求項1～5のうちのいずれか一項に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は低温有害ガス浄化

媒に関するものであり、より詳しくは、空気中のアルデヒド類や排ガス中のNO_x、CO等を低温であっても浄化することが可能な低温有害ガス浄化触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、人間を取り巻く環境に存在し得る成分であって人体に影響を及ぼす可能性のある有害ガスの存在が問題視されるようになってきており、例えば建築資材等から空気中に発散するアルデヒド類や、排ガス中の有害成分であるNO_xやCOをより低温で確実に浄化することが可能な技術の開発が望まれている。

【0003】 このような背景の下で、有害ガスを浄化するための各種の触媒が開発されており、例えば特開平8-24653号公報には、γ-アルミナ、チタニア、ジルコニア等の多孔質無機酸化物に白金金属を含浸法、沈澱法、ゾル-ゲル法等によって担持せしめた第1の触媒と多孔質無機酸化物に銀化合物を担持せしめた第2の触媒とを備えた排ガス浄化触媒が記載されている。しかしながら、特開平8-24653号公報に記載の排ガス浄化触媒であっても、150～650℃で排ガス中の窒素酸化物を還元できるとどまり、排ガス中の有害成分であるNO_xやCOをエンジン始動時（コールドスタート時）のように排ガス温度が低い時からより確実に浄化するためには十分なものではなかった。

【0004】 また、特開平8-52351号公報には、チタニアを主成分とする担体に主触媒活性金属成分として白金族金属、助触媒成分として酸化ホウ素を含浸法で担持せしめた揮発性有機塩素化合物分解用触媒が開示されている。しかしながら、特開平8-52351号公報に記載の触媒は400～500℃で揮発性有機塩素化合物を分解するものであり、空気中や排ガス中の有害成分を低温で浄化するためには十分なものではなかった。

【0005】 一方、チタニアに白金を担持せしめた触媒は、NO_xの分解やCOの酸化反応に触媒活性を示し、その触媒活性が光の照射により促進されるいわゆる光触媒としての機能が知られている。しかしながら、かかる光触媒に対しては光を照射しないと十分な触媒活性が得られないため、空気中や排ガス中の有害成分の浄化のように必ずしも光を照射できる状態にあるとは限らない場合には適用が困難であった。

【0006】 また、本発明者らによる国際公開第W099/10167号公報には、活性炭等の多孔質炭素や多孔質シリカ等の多孔質金属酸化物に貴金属金属等を超臨界流体を用いて担持せしめた金属担持物が記載されている。しかしながら、この国際公開第W099/10167号公報においては、空気中のアルデヒド類や排ガス中のNO_x、CO等を低温で浄化するための低温有害ガス浄化触媒としてかかる金属担持物を用いることについては何ら開示も示唆もなされていなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、空気中のアルデヒド類や排ガス中の NO_x 、 CO 等といった有害ガスを常温あるいは従来よりも低温であってもより確実に浄化することが可能な低温有害ガス浄化触媒を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、金属酸化物及び炭素質材料からなる群から選択される少なくとも一種の物質とそれに担持される金属微粒子とからなる触媒において金属微粒子を平均粒径5 nm以下という超微粒子とすることによって、驚くべきことに常温であっても空気中のアルデヒド類を十分に浄化することが可能となり、また200℃以下という低温であっても排ガス中の NO_x 及び CO を十分に浄化することが可能となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、金属酸化物及び炭素質材料からなる群から選択される少なくとも一種の物質と、5 nm以下の平均粒径を有する金属超微粒子とからなることを特徴とする低温有害ガス浄化触媒である。

【0010】なお、上記本発明の触媒により常温であっても空気中のアルデヒド類が十分に浄化され、また200℃以下という低温であっても排ガス中の NO_x 及び CO が十分に浄化される理由は定かではないが、金属が極めて微細な粒子として担持されていることからその触媒活性が特異的に増大され、更にかかる金属の触媒活性と金属酸化物又は炭素質材料の触媒活性との相乗効果によって達成されていると本発明者らは考えている。

【0011】また、本発明にかかる金属酸化物としては、Ti, Al, Si, Ce, Zr, Fe, Mn, Ni, Zn, Cuからなる群から選択される少なくとも一種の金属の単独酸化物又は複合酸化物からなる1000 μm 以下の平均粒径を有する粒子が好ましく、炭素質材料としては、活性炭、黒鉛、活性チャー、コークス、ハードカーボン及びソフトカーボンからなる群から選択される少なくとも一種の炭素質材料からなる1000 μm 以下の平均粒径を有する粒子が好ましく、金属超微粒子としては、Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Au, Ag, Cu, Mn, Fe, Niからなる群から選択される少なくとも一種の金属の超微粒子が好ましい。このような金属超微粒子と金属酸化物又は炭素質材料との組み合わせによれば、有害ガスの浄化がより効率良く進行する傾向にある。

【0012】また、本発明の触媒は、1.013 $\times 10^6$ Pa (10 atm) 以上の圧力下でかつその圧力下における沸点以上の温度に維持された高温高压流体を用いて前記物質に前記金属超微粒子を担持せしめたものであることが好ましい。このような高温高压流体を用いることによって金属が5 nm以下（好ましくは2 nm以下）という超微細な粒子サイズでかつ均一な圧力下で均一に

分散して担持されるため、触媒活性がより向上する傾向にある。

【0013】更に、本発明の触媒は、超臨界流体を用いて前記物質に前記金属超微粒子を担持せしめたものであることがより好ましい。このように超臨界流体を用いることによって金属が5 nm以下（好ましくは2 nm以下）という超微細な粒子サイズでかつ金属単体として均一に分散して担持されるため、触媒活性が更に向上する傾向にある。

【0014】また、本発明の触媒においては、前記金属酸化物が光増感作用を有する金属酸化物でありかつ前記金属超微粒子が2 nm以下の平均粒径を有する貴金属超微粒子であることが好ましい。このように光の照射によって触媒活性が促進されるいわゆる光増感作用を有する金属酸化物に2 nm以下の平均粒径を有する貴金属超微粒子を担持せしめることにより、驚くべきことに光を照射しない状態であっても有害ガスの触媒反応に対して高い触媒活性を示すようになることを本発明者らが見出したものである。かかる知見は従前のいわゆる光触媒に関する当業者の常識を覆すものであり、光の照射なしで光触媒の触媒活性を増大させる手法として極めて有用な手法である。

【0015】更に、本発明の触媒においては、前記金属酸化物が酸化チタンでありかつ前記金属超微粒子が2 nm以下の平均粒径を有する白金超微粒子であることが特に好ましい。このような組み合わせとすることによって、常温でかつ光を照射しない状態であっても空気中のアルデヒド類の分解反応に対して非常に高い触媒活性を示す「常温空気浄化用触媒」、あるいは、200℃以下という低温でかつ光を照射しない状態であっても排ガス中の NO_x の分解反応及び CO の酸化反応に対して高い触媒活性を示す「低温排ガス浄化用触媒」が得られる傾向にある。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0017】本発明の低温有害ガス浄化触媒は、金属酸化物及び炭素質材料からなる群から選択される少なくとも一種の物質と、5 nm以下の平均粒径を有する金属超微粒子とからなることを特徴とするものである。

【0018】すなわち、本発明の触媒は、金属酸化物及び炭素質材料からなる群から選択される少なくとも一種の物質と5 nm以下の平均粒径を有する金属超微粒子とが共存したものである。その共存の形態は、上記物質を担体としてその担体に金属超微粒子を担持せしめたものでも、両者が混合したもの等でもよいが、前者の方が触媒活性がより高くなる傾向にあるため好ましい。また、上記物質が粒子の形態であると、触媒活性がより高くなる傾向にあるため好ましい。

【0019】このような金属酸化物としては、貴金属元

素 (Pt, Pd, Rh, Ru, Au等)、卑金属元素 (Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ca, Mg, Al, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Cs, Ba, Ta, W等)、メタロイド元素 (Si, Ge, As, Sb等) の酸化物が挙げられ、中でも Ti, Al, Si, Ce, Zr, Fe, Mn, Ni, Zn, Cu からなる群から選択される少なくとも一種の金属の単独酸化物又は複合酸化物が好ましく、酸化チタン、アルミナ、酸化ケイ素、酸化セリウム、ゼオライト、ジルコニア、酸化鉄、酸化マンガ、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化銅がより好ましい。なお、本発明にかかる金属酸化物は、ゼオライト、酸化チタン-ジルコニア、酸化セリウム-ジルコニアのように複数の金属元素を含有していてもよく、更に非金属元素を含んでいてもよい。また、ここでは「金属」の範疇に「半金属」も含めることとする。

【0020】このような金属酸化物を使用することにより、その物質自体も触媒として作用し、特に後述する金属超微粒子との相乗効果によって低温における有害ガスの浄化が十分に達成される。

【0021】本発明にかかる金属酸化物は、好ましくは 1000 μm 以下、より好ましくは 100 μm ~ 10 nm、特に好ましくは 10 μm ~ 10 nm、の平均粒径を有する粒子である。平均粒径が 1000 μm を超えると粒子の表面積が低下し、十分な触媒活性が得られない傾向にある。また、金属酸化物の比表面積は 1 ~ 1000 m^2/g 程度であることが好ましく、平均粒径が比較的大きい場合は多孔質粒子であることが好ましい。

【0022】また、炭素質材料としては、活性炭、黒鉛、活性チャー、コークス、ハードカーボン（難黒鉛化炭素）、ソフトカーボン（易黒鉛化炭素）が好ましい。このような炭素質材料を使用した場合も、その物質自体が触媒として作用し、特に後述する金属超微粒子との相乗効果によって低温における有害ガスの浄化が十分に達成される。

【0023】本発明にかかる炭素質材料は、好ましくは 1000 μm 以下、より好ましくは 100 μm ~ 10 nm、特に好ましくは 10 μm ~ 10 nm、の平均粒径を有する粒子である。平均粒径が 1000 μm を超えると粒子の表面積が低下し、十分な触媒活性が得られない傾向にある。また、炭素質材料の比表面積は 1 ~ 4000 m^2/g 程度であることが好ましく、多孔質粒子であることが好ましい。

【0024】上記本発明にかかる物質の形状は特に制限はなく、粉末状、ペレット状、モノリス状、板状、繊維状等の形状を使用条件に応じて選択することができる。

【0025】本発明の触媒は、上記物質に金属超微粒子を共存せしめたものである。このような金属としては、Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Au, Ag, Cu, Mn, Fe, Ni が挙げられ、中でも貴金属元素 (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Au, Ag) が好ましく、白金族元素 (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os) がより好

ましい。このような金属の超微粒子を前記物質と共存させて使用することにより、金属超微粒子の触媒作用と前記物質の触媒作用との相乗効果によって低温における有害ガスの浄化が十分に達成される。

【0026】本発明にかかる金属超微粒子は平均粒径が 5 nm 以下であることが必要であり、より好ましくは 2 nm 以下、特に好ましくは 1 nm 以下の平均粒径を有する超微粒子である。このように本発明の触媒においては、金属酸化物又は炭素質材料に担持される金属微粒子を平均粒径 5 nm 以下という超微粒子とすることによって、驚くべきことに常温であっても空気中のアルデヒド類を十分に浄化することが可能となり、また 200℃ 以下という低温であっても排ガス中の NO_x 及び CO を十分に浄化することが可能となる。

【0027】なお、本発明にかかる金属超微粒子は、金属酸化物等の金属化合物を一部に含有していてもよいが、より触媒活性が強まることから金属単体であることが好ましい。上記本発明の触媒により常温であっても空気中のアルデヒド類が十分に浄化され、また 200℃ 以下という低温であっても排ガス中の NO_x 及び CO が十分に浄化される理由は定かではないが、金属が極めて微細な粒子として担持されていることからその触媒活性が特異的に増長され、更にかかる金属の触媒活性と金属酸化物又は炭素質材料の触媒活性との相乗効果によって達成されていると本発明者らは考えている。

【0028】本発明の触媒中の金属超微粒子の含有率は、触媒の全重量を基準にして 0.01 ~ 20 重量% であることが好ましく、0.05 ~ 5 重量% であることがより好ましく、0.2 ~ 2 重量% であることが特に好ましい。金属超微粒子の含有率が 0.01 重量% 未満では、金属超微粒子による触媒作用が十分に得られない傾向にある。

【0029】また、本発明の触媒においては、前記金属酸化物が光増感作用を有する金属酸化物でありかつ前記金属超微粒子が 2 nm 以下の平均粒径を有する貴金属超微粒子であることが好ましい。このような光増感作用を有する金属酸化物としては、酸化チタン、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化銅、酸化鉄、酸化セリウム、酸化ニオブ、酸化タングステンが挙げられ、酸化チタンが特に好ましい。このように光の照射によって触媒活性が促進されるいわゆる光増感作用を有する金属酸化物に 2 nm 以下の平均粒径を有する貴金属超微粒子を担持せしめることにより、驚くべきことに光を照射しない状態であっても有害ガスの触媒反応に対して高い触媒活性 (*1) を示すようになることを本発明者らが見出したものである。かかる知見は従前のいわゆる光触媒に関する当業者の常識を覆すものであり、光の照射なしで光触媒の触媒活性を増長させる手法として極めて有用な手法である。なお、ここでいう高い触媒活性 (*1) とは、例えば反応速度定数を触媒活性の指標とした場合に、以下の関係：

{ (光照射しない時の反応速度定数) / (光照射した時の反応速度定数) } × 100 ≥ 50
を満たすような場合をいう。

【0030】更に、本発明の触媒においては、前記金属酸化物が酸化チタンでありかつ前記金属超微粒子が2 nm以下の平均粒径を有する白金超微粒子であることが特に好ましい。このような組み合わせとすることによって、常温（好ましくは-20～80℃）でかつ光を照射しない状態であっても空気中のアルデヒド類の分解反応に対して非常に高い触媒活性を示す「常温空気浄化用触媒」、あるいは、200℃以下という低温でかつ光を照射しない状態であっても排ガス中のNO_xの分解反応及びCOの酸化反応に対して高い触媒活性を示す「低温排ガス浄化用触媒」が得られる傾向にある。

【0031】上記物質に金属超微粒子を共存せしめる方法としては、以下に説明するいわゆる高温高压法かいわゆる超臨界法が特に好ましい。

【0032】すなわち、高温高压法とは、1. 0.13 × 10⁶ Pa (10 atm) 以上、より好ましくは1. 520 × 10⁶ Pa (15 atm) 以上、の圧力下でかつその圧力下における沸点以上の温度に維持された高温高压流体を用いて前記物質に前記金属超微粒子を担持せしめる方法である。より具体的には、金属及び／又は金属前駆体と溶媒とを含む溶液をその溶媒が上記の高温高压流体になる状態で担体に接触させることにより担体表面に金属及び／又は金属前駆体を担持させる方法であり、その後に必要なに応じて後述する焼成処理及び／又は還元処理を施すことによって本発明の触媒が得られる。このような高温高压流体は、液体に近い溶解能力と、気体に近い拡散性及び粘性を有する傾向にあるため、担体の孔の深部や非常に微細な口径の孔にも、金属を迅速にかつ均一に微細な状態で浸透させることができる。なお、上記の溶解能力は、温度、圧力、エントレーナー（添加物）等によって調整できる。従って、このような高温高压流体を用いることによって金属が5 nm以下（好ましくは2 nm以下）という超微細な粒子サイズでかつ均一な圧力下で均一に分散して担持されるため、触媒活性がより向上する傾向にある。

【0033】また、超臨界法とは、本発明者らによる国際公開番号WO99/10167号公報に記載の超臨界流体を用いて前記物質に前記金属超微粒子を担持せしめる方法である。より具体的には、金属及び／又は金属前駆体と溶媒とを含む溶液をその溶媒が超臨界流体になる状態で担体に接触させることにより担体表面に金属及び／又は金属前駆体を担持させる方法であり、その後に必要なに応じて後述する焼成処理及び／又は還元処理を施すことによって本発明の触媒が得られる。ここで、超臨界流体とは臨界温度以上に加熱された流体を意味する。したがって、溶媒が超臨界流体になる状態とは、溶媒の臨界温度以上に溶媒が加熱された状態を意味する。圧力に

関しては特に制限はないが、臨界圧力以上とすることが好ましい。このような超臨界流体は、液体と同等の溶解能力と、気体に近い拡散性及び粘性を有するため、担体の孔の深部や非常に微細な口径の孔にも、金属を迅速にかつ均一に微細な状態で浸透させることができる。なお、上記の溶解能力は、温度、圧力、エントレーナー

（添加物）等によって調整できる。従って、このように超臨界流体を用いることによって金属が5 nm以下（好ましくは2 nm以下）という超微細な粒子サイズでかつ金属単体として均一に分散して担持されるため、触媒活性が更に向上する傾向にある。

【0034】なお、上記のようにして金属及び／又は金属前駆体を担体に担持せしめた後、必要に応じて窒素もしくは空気中での焼成処理、及び／又は、水素もしくは一酸化炭素もしくは炭化水素（メタン、アセトアルデヒド等）含有雰囲気中での還元処理を施すことが好ましい。このような焼成処理、還元処理の条件は特に制限されないが、例えば200～800℃の温度で1～10時間加熱するといった条件が採用される。

【0035】また、金属前駆体としては、金属のハロゲン化物、硝酸塩、炭酸塩、アセチルアセトナート、テトラアンミン塩、アルコキシド等が用いられる。

【0036】更に、このような高温高压流体又は超臨界流体となる溶媒としては特に制限はないが、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン等の炭化水素；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のモノオール；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール；アセトン、アセチルアセトン等のケトン；ジメチルエーテル等のエーテル；二酸化炭素；水；アンモニア；塩素；クロロホルム；フロン類等を挙げることができる。また、金属及び／又は金属前駆体の流体への溶解度を高めるために、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール；アセトン、エチルメチルケトン、アセチルアセトン等のケトン；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等をエントレーナーとして用いることができる。

【0037】本発明の触媒の使用法は特に制限されず、例えば処理対象となる有害ガスを含む気体と触媒とをバッチ式あるいは連続的に接触させることによって触媒による有害ガスの浄化が達成される。処理対象となる有害ガスとしては、空気中のVOC類(Volatile Organic Chemicals)、特にアルデヒド類、アミン類、メルカプタン類；空気中及び排ガス中のNO_x、CO、HC、SO_x；またSVOC類(Semi Volatile Organic Chemicals)として挙げられるフタル酸エステル類、アルキルフェノール類、クロロフェノール類が挙げられる。

【0038】また、本発明の触媒を使用する場合の反応条件は特に制限されないが、前述の通り従来より低温において有害ガスの浄化を行なえようになるため、触媒による浄化処理可能温度の下限が従来より下がることとな

10

20

30

40

50

る。なお、効率良く浄化できる温度領域は使用する触媒と処理対象となる有害ガスとの組み合わせにより相違するため、実際の処理温度はその組み合わせに応じて好ましくは -20°C ～ 500°C の間で適宜選択される。例えば、空気中のアルデヒド類を対象とする場合は好ましくは $0\sim 80^{\circ}\text{C}$ の処理温度で浄化することが可能となり、また、排ガス中の NO_x 及び CO を対象とする場合は好ましくは $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ の処理温度で浄化することが可能となる。

【0039】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0040】実施例1

白金アセチルアセトナート 500mg をアセトン 5ml に溶解させ、これをオートクレーブ中に導入し、更にチタニア粉末 (Sachtleben Chemie GmbH製、UV100) 1g 及びドライアイス 30g を入れ、オートクレーブを密閉した後に温度 150°C 、圧力 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ に加熱加圧して2時間保持し、二酸化炭素を超臨界流体とした状態でチタニア粉末に白金アセチルアセトナートを担持せしめた。次いで、このチタニア粉末を、 105°C にて1時間保持して乾燥し、チタニア上に白金を担持した表1に示す触媒 (白金量 $1.3\text{wt}\%$)を得た。

【0041】なお、担体粒子及び担持されている金属の平均粒径はTEM観察、SEM観察あるいはX線回折から求めた。X線回折により粒子径を求める場合は、理学電機製X線回折装置RAD-Bを使用し、下記手法により実施した。

【0042】すなわち、触媒を硝子製試料セルに詰め、グラフアイトモノクロメータで単色化した $\text{CuK}\alpha$ を線源とし、反射式ディフラクトメータ法によって広角X線回折強度曲線を測定した。そして、粒子径 (格子面に垂直方向の結晶の厚さ) L_c を、その格子面による回折線の半値幅 β 、波長 λ 、Bragg角 θ に基づいて以下のScherrerの式：

$$L_c = K \lambda / \beta \cos \theta$$

(但し、 $K=0.90$)により求めた。

【0043】実施例2

白金アセチルアセトナート 500mg をアセトン 5ml に溶解させ、これをオートクレーブ中に導入し、更に実施例1と同様のチタニア粉末 1g 及び水 5g を入れ、オートクレーブを密閉した後に温度 200°C 、圧力 15気圧 ($1.520 \times 10^6\text{Pa}$)に加熱加圧して1週間保持し、水を高温高压流体とした状態でチタニア粉末に白金アセチルアセトナートを担持せしめた。次いで、このチタニア粉末を、 105°C にて1時間保持して乾燥し、チタニア上に白金を担持した表1に示す触媒 (白金量 $0.05\text{wt}\%$)を得た。

【0044】実施例3～7

白金の担持量を表1に示す量にした以外は実施例2と同

様にして表1に示す触媒 (白金量 $0.2\sim 7.0\text{wt}\%$)を得た。

【0045】比較例1

実施例1で用いたチタニア粉末を、白金を担持することなくそのまま用いた。

【0046】比較例2

実施例1と同様のチタニア粉末 1g を白金アンミン塩水溶液 (白金含有量 $1.32\text{g}/\text{l}$ 、田中貴金属社製) 10ml 中に浸漬し、チタニア粉末に白金のアンミン塩を担持せしめた。次いで、このチタニア粉末を、 250°C にて5時間保持して乾燥した後、空气中 500°C にて2時間焼成し、更に水素中 300°C にて3時間保持して還元せしめ、チタニア上に白金を担持した表1に示す触媒 (白金量 $1.3\text{wt}\%$)を得た。

【0047】実施例8

白金アセチルアセトナートに代えてパラジウムアセチルアセトナート 500mg を使用した以外は実施例1と同様にしてチタニア上にパラジウムを担持した表1に示す触媒 (パラジウム量 $1.3\text{wt}\%$)を得た。

【0048】実施例9

白金アセチルアセトナートに代えてパラジウムアセチルアセトナート 500mg を使用した以外は実施例2と同様にしてチタニア上にパラジウムを担持した表1に示す触媒 (パラジウム量 $1.3\text{wt}\%$)を得た。

【0049】実施例10～13

白金アセチルアセトナートに代えて、
実施例10：ロジウムアセチルアセトナート 500mg
実施例11：ルテニウムアセチルアセトナート 500mg

30 実施例12：鉄アセチルアセトナート 500mg

実施例13：ニッケルアセチルアセトナート 500mg を使用した以外は実施例1と同様にしてチタニア上にロジウム、ルテニウム、鉄又はニッケルを担持した表1に示す触媒 (金属担持量は全て $1.3\text{wt}\%$)を得た。

【0050】実施例14

白金アセチルアセトナートに代えて塩化金酸 500mg を使用した以外は実施例2と同様にしてチタニア上に金を担持した表1に示す触媒 (金量 $0.5\text{wt}\%$)を得た。

【0051】実施例15

40 チタニア粉末に代えて γ -アルミナ粉末 (日揮ユニバーサル社製) 1g を使用した以外は実施例1と同様にして γ -アルミナ上に白金を担持した表2に示す触媒 (白金量 $1.3\text{wt}\%$)を得た。

【0052】比較例3

チタニア粉末に代えて γ -アルミナ粉末 (日揮ユニバーサル社製) 1g を使用した以外は比較例2と同様にして γ -アルミナ上に白金を担持した表2に示す触媒 (白金量 $1.3\text{wt}\%$)を得た。

【0053】実施例16～18

50 チタニア粉末に代えて、

実施例16：酸化ケイ素粉末（富士シリシア社製）1g

実施例17：酸化セリウム粉末（和光純薬社製）1g

実施例18：活性炭（比表面積1500m²/g、キャタラー社製）1g

を使用した以外は実施例1と同様にして酸化ケイ素、酸化セリウム又は活性炭上に白金を担持した表2に示す触媒（白金量は全て1.3wt%）を得た。

【0054】比較例4～7

実施例15～18で用いたγ-アルミナ粉末（比較例4）、酸化ケイ素粉末（比較例5）、酸化セリウム粉末（比較例6）又は活性炭（比較例7）を、白金を担持することなくそのまま用いた。

【0055】[アセトアルデヒド浄化性能試験] 実施例1～18及び比較例1～7の触媒をそれぞれ0.1g、モデルガスとして20ppmアセトアルデヒド含有ガス（O₂20%/N₂バランス）を10リットル用いて、以下の条件下でガスを触媒に連続的に接触させ、アセトア

* ルデヒド濃度の経時変化から各触媒によるアセトアルデヒド浄化性能を評価した。

【0056】評価装置としては循環閉鎖系の装置を使用し、20ppmアセトアルデヒド含有ガス10リットルを流速5リットル/minで循環させて触媒に接触させ、10分毎にサンプリングしてガスクロマトグラフィーにてアセトアルデヒドの濃度を測定した。なお、装置内には光が照射しないように遮光した状態とし、温度は20℃に維持した。

【0057】得られたアセトアルデヒドの残存濃度の経時変化を時間に対して対数表示し、その傾きから触媒活性の指標として反応速度定数を求めた。得られた結果を表1及び表2に示す。また、実施例1の触媒と比較例2の触媒については、アセトアルデヒドの残存濃度と時間との関係を図1に示す。

【0058】

【表1】

実施例 比較例	触媒					担持法	反応速度定数 [×10 ³ min ⁻¹]
	担体 種類	平均粒径[nm]	担持金属 種類	平均粒径[nm]	担持量[wt%]		
比較例1	TiO ₂	50	—	—	—	—	8
実施例1	TiO ₂	50	Pt	1以下	1.3	超臨界法	37
実施例2	TiO ₂	50	Pt	1以下	0.05	高温高压法	14
実施例3	TiO ₂	50	Pt	1以下	0.2	高温高压法	21
実施例4	TiO ₂	50	Pt	1以下	1.0	高温高压法	25
実施例5	TiO ₂	50	Pt	1以下	2.0	高温高压法	35
実施例6	TiO ₂	50	Pt	1以下	5.0	高温高压法	27
実施例7	TiO ₂	50	Pt	1以下	7.0	高温高压法	30
比較例2	TiO ₂	50	Pt	10	1.3	含浸法	12
実施例8	TiO ₂	50	Pd	1以下	1.3	超臨界法	23
実施例9	TiO ₂	50	Pd	1以下	0.5	高温高压法	21
実施例10	TiO ₂	50	Rh	1以下	1.3	超臨界法	22
実施例11	TiO ₂	50	Ru	1以下	1.3	超臨界法	16
実施例12	TiO ₂	50	Fe	1以下	1.3	超臨界法	14
実施例13	TiO ₂	50	Ni	1以下	1.3	超臨界法	19
実施例14	TiO ₂	50	Au	1以下	0.5	高温高压法	17

【0059】

※ ※ 【表2】

実施例 比較例	触媒					担持法	反応速度定数 [×10 ³ min ⁻¹]
	担体 種類	平均粒径[nm]	担持金属 種類	平均粒径[nm]	担持量[wt%]		
実施例15	Al ₂ O ₃	160	Pt	1以下	1.3	超臨界法	23
比較例3	Al ₂ O ₃	160	Pt	10	1.3	含浸法	4
実施例16	SiO ₂	3000	Pt	1以下	1.3	超臨界法	17
実施例17	CeO ₂	20	Pt	1以下	1.3	超臨界法	18
実施例18	活性炭	30000	Pt	1以下	1.3	超臨界法	31
比較例4	Al ₂ O ₃	160	—	—	—	—	4
比較例5	SiO ₂	3000	—	—	—	—	5
比較例6	CeO ₂	20	—	—	—	—	6
比較例7	活性炭	30000	—	—	—	—	4

【0060】表1及び表2に示した結果から明らかなように、本発明の触媒（実施例1～18）によれば、常温でかつ光を照射しない状態であっても空気中のアルデヒド類の分解反応に対して非常に高い触媒活性を示すことが確認された。かかる本発明の触媒によって達成される触媒活性は、金属超微粒子を担持していない比較例1、

4～7の触媒のみならず、金属微粒子の粒径が5nmより大きい比較例2～3の触媒に比べても顕著に高い活性であった。

【0061】従って、かかる効果は、金属酸化物粒子又は炭素質材料粒子の触媒作用と金属超微粒子の触媒作用との相乗効果を伴うものであり、当業者の予想を遥かに

超えた効果であることが確認された。

【0062】次に、実施例4の触媒を用いて、温度を0℃及び60℃に維持した以外は前記試験と同様にして反応速度定数を得た。得られた反応速度定数を表3に示す。

【0063】

【表3】

	反応速度定数 $[\times 10^3 \text{min}^{-1}]$		
	0℃	20℃	60℃
実施例4	23	25	57

【0064】表3に示した結果から明らかなように、本発明の触媒（実施例4）による触媒活性は、0℃という非常に低い温度においても十分に高く、60℃になると更に顕著に高くなることが確認された。

【0065】次に、実施例1、比較例1及び比較例2の触媒を用いて、キセノンランプ（ウシオ電機製、型番U1-501C）によって触媒に光を照射しながらガスと接触させた以外は前記試験と同様にして反応速度定数を得た。得られた反応速度定数を表4に示す。

【0066】

【表4】

	反応速度定数 $[\times 10^3 \text{min}^{-1}]$	
	光照射あり	光照射なし
実施例1	54	37
比較例1	33	8
比較例2	36	12

【0067】表4に示した結果から明らかなように、本発明の触媒（実施例1）においては、本来はいわゆる光触媒として知られている組成（チタニア+白金）であるにも拘わらず、チタニアに担持されている白金の平均粒径が小さい（1nm以下）と、驚くべきことに光を照射しない状態であってもアセトアルデヒドの分解反応に対して非常に高い触媒活性を示していることが確認された。そして、本発明の触媒による触媒活性の水準は、光を照射しない状態で白金の平均粒径が大きい（10nm）比較例2の触媒に光を照射した場合と同程度であり、光を照射した状態では更に顕著に高いものであった。

【0068】〔排ガス浄化性能試験～昇温評価による初期活性試験～〕実施例1、比較例2及び比較例3の触媒をそれぞれ粒子径1mm～2mmのペレット形状にしたもの1g、モデル排ガスとして以下の組成：

CO：7000ppm

NO_x：1200ppm

C₃H₆（THC）：1600ppmC1（メタン換算）

O₂：6460ppm

CO₂：10%

H₂O：5%

N₂：バランス

を有するガスを用いて、以下の条件下でガスを触媒にワンプスで接触させ、NO_x、CO、THCの濃度の経時的变化を求めた。

【0069】（測定条件）

測定温度領域：50℃→350℃

昇温速度：12℃/min

ガス流速：3500ml/min

SV：210000/hr。

【0070】実施例1、比較例2及び比較例3の触媒を用いた場合のそれぞれの結果（NO_x、CO、THCの濃度の経時的变化）を図2～図4に示す。また、各ガスが50%浄化されるようになる温度（50%浄化温度）を表5に示す。

【0071】

【表5】

	50%浄化温度[℃]		
	CO	NO _x	THC
実施例1	131	125	240
比較例2	277	284	289
比較例3	210	250	254

【0072】図2～図4及び表5に示した結果から明らかなように、本発明の触媒（実施例1）によれば、常温からNO_xの分解反応及びCOの酸化反応に対する触媒活性があり、150～200℃という低温領域で十分に高い触媒活性を示すようになることが確認された。また、本発明の触媒（実施例1）によれば、THCの分解反応に対しても従来の触媒に比べて触媒活性が低温側にシフトすることが確認された。

【0073】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の低温有害ガス浄化触媒によれば、空気中のアルデヒド類や排ガス中のNO_x、CO等といった有害ガスを常温あるいは従来よりも低温であってもより確実に浄化することが可能となる。

【0074】従って、本発明の低温有害ガス浄化触媒は、常温で空気中のアルデヒド類等の有害ガスを浄化するための「常温空気浄化用触媒」、あるいは、200℃以下という低温で排ガス中のNO_x、CO等の有害ガスを浄化するための「低温排ガス浄化用触媒」として非常に有用である。

【図面の簡単な説明】

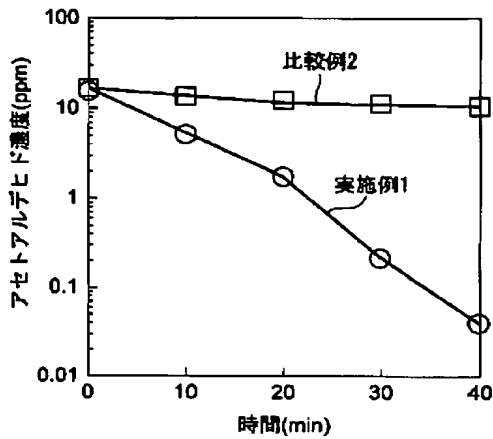
【図1】アセトアルデヒド浄化試験における実施例1と比較例2の結果を示すグラフである。

【図2】排ガス浄化試験における実施例1の結果を示すグラフである。

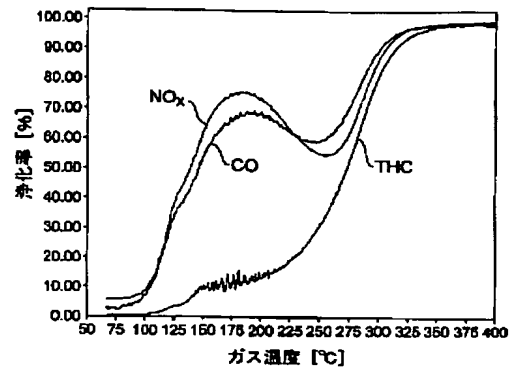
【図3】排ガス浄化試験における比較例2の結果を示すグラフである。

【図4】排ガス浄化試験における比較例3の結果を示すグラフである。

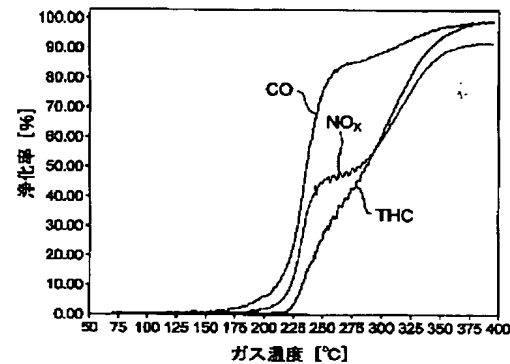
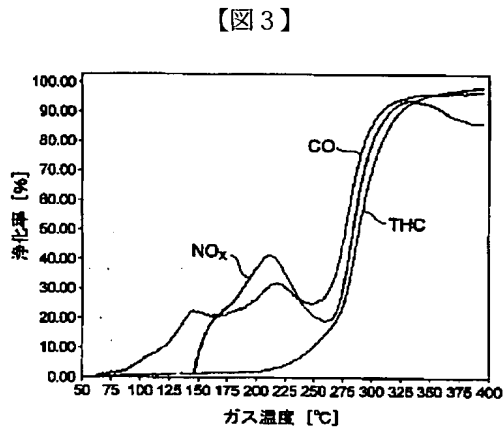
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成13年5月14日(2001. 5. 14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物及び炭素質材料からなる群から選択される少なくとも一種の物質と、5 nm以下の平均粒径を有する金属超微粒子とからなることを特徴とする低温有害ガス浄化触媒。

【請求項2】 前記金属酸化物が、Ti, Al, Si, Ce, Zr, Fe, Mn, Ni, Zn, Cuからなる群から選択される少なくとも一種の金属の単独酸化物又は複合酸化物からなるものであることを特徴とする請求項1に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項3】 前記金属酸化物が、1000 μm以下の

平均粒径を有する粒子であることを特徴とする請求項1又は2に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項4】 前記金属酸化物が、1~1000 m²/gの比表面積を有する粒子であることを特徴とする請求項1~3のうちのいずれか一項に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項5】 前記金属酸化物が酸化チタンであることを特徴とする請求項1~4のうちのいずれか一項に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項6】 前記炭素質材料が、活性炭、黒鉛、活性炭チャー、コークス、ハードカーボン及びソフトカーボンからなる群から選択される少なくとも一種の炭素質材料からなるものであることを特徴とする請求項1に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項7】 前記炭素質材料が、1000 μm以下の平均粒径を有する粒子であることを特徴とする請求項1又は6に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項8】 前記炭素質材料が、1~4000 m²/

gの比表面積を有する粒子であることを特徴とする請求項1、6又は7に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項9】 前記金属超微粒子が、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Os、Au、Ag、Cu、Mn、Fe、Niからなる群から選択される少なくとも一種の金属の超微粒子であることを特徴とする請求項1～8のうちのいずれか一項に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項10】 前記金属超微粒子が、2nm以下の平均粒径を有する超微粒子であることを特徴とする請求項1～9のうちのいずれか一項に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項11】 前記金属超微粒子が白金超微粒子であることを特徴とする請求項1～10のうちのいずれか一項に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項12】 前記金属超微粒子の含有率が、触媒の全重量を基準にして0.01～20重量%であることを特徴とする請求項1～11のうちのいずれか一項に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項13】 前記触媒が、 1.013×10^6 Pa (10atm)以上の圧力下でかつ該圧力下における沸点以上の温度に維持された高温高压流体を用いて前記物質に前記金属超微粒子を担持せしめたものであることを特徴とする請求項1～12のうちのいずれか一項に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項14】 前記触媒が、超臨界流体を用いて前記*

*物質に前記金属超微粒子を担持せしめたものであることを特徴とする請求項1～12のうちのいずれか一項に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項15】 前記金属酸化物が光増感作用を有する金属酸化物であることを特徴とする請求項1～14のうちのいずれか一項に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項16】 前記金属超微粒子が2nm以下の平均粒径を有する貴金属超微粒子であり、光を照射しない状態であっても有害ガスの触媒反応に対して高い触媒活性を示すものであることを特徴とする請求項15に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項17】 前記金属酸化物が酸化チタンでありかつ前記金属超微粒子が2nm以下の平均粒径を有する白金超微粒子であり、常温でかつ光を照射しない状態であっても空気中のアルデヒド類の分解反応に対して触媒活性を示す常温空気浄化用触媒であることを特徴とする請求項1～16のうちのいずれか一項に記載の低温有害ガス浄化触媒。

【請求項18】 前記金属酸化物が酸化チタンでありかつ前記金属超微粒子が2nm以下の平均粒径を有する白金超微粒子であり、200℃以下という低温でかつ光を照射しない状態であっても排ガス中のNOxの分解反応及びCOの酸化反応に対して触媒活性を示す低温排ガス浄化用触媒であることを特徴とする請求項1～16のうちのいずれか一項に記載の低温有害ガス浄化触媒。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
B 0 1 J 23/46	3 1 1	B 0 1 D 53/36	G
23/50			1 0 2 B
23/745		B 0 1 J 23/74	3 0 1 A
23/755			3 2 1

(72)発明者 林 宏明
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

F ターム(参考) 4D048 AA06 AA13 AA19 ABO1 ACO6
BA03X BA03Y BA05X BA05Y
BA06X BA06Y BA07X BA07Y
BA19X BA19Y BA28Y BA30X
BA30Y BA31X BA31Y BA32X
BA32Y BA33X BA33Y BA34X
BA34Y BA35Y BA36X BA36Y
BA38X BA38Y BA41X BA41Y
BB01
4G069 AA03 AA08 BAO1A BAO1B
BA02A BA02B BAO4A BAO4B
BA08A BA08B BB02A BB04A
BC31A BC32A BC33A BC33B
BC35A BC43A BC43B BC50A
BC62A BC66A BC66B BC68A
BC68B BC69A BC70A BC70B
BC71A BC71B BC72A BC72B
BC73A BC74A BC75A BC75B
CA02 CA07 CA13 CA14 CA17
DAO6 EAO1X EAO1Y EAO2Y
EB18X EB18Y FA02 FB14
FB18 FC06